

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-118458

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月5日

C 08 L 71/00
B 29 C 45/00
C 08 L 81/06

8319-4J

7179-4F

2102-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

⑭ 発明の名称 ポリ(アリアルエーテルケトン)とポリ(アリアルエーテルスルホン)とのブレンドから成形した物品

⑯ 特 願 昭60-212785

⑰ 出 願 昭60(1985)9月27日

優先権主張 ⑱ 1984年9月28日 ⑲ 米国(US) ⑳ 655584

㉑ 発 明 者 ロイド、マーロン、ロブソン アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08889、ホワイトハウス・ステーション、ボックス 244、アール・デイ・ナンバー1

㉒ 発 明 者 ジェームス、エルマー、ハリス アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08854、ビスカタウェイ、バーチビュウ・ドライブ、211番

㉓ 出 願 人 ユニオン、カーバイド、コーポレーション アメリカ合衆国、コネチカット州 06817 ダンバリー、オールド・リτζバリー・ロード(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 高木 六郎 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ポリ(アリアルエーテルケトン)とポリ(アリアルエーテルスルホン)とのブレンドから成形した物品

2. 特許請求の範囲

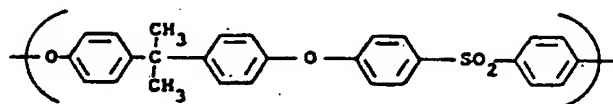
1. ポリ(アリアルエーテルケトン)とポリ(アリアルエーテルスルホン)とのブレンドから成形したことを特徴とする物品。

2. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が下記式:



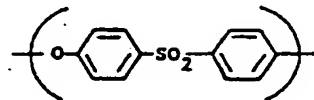
(式中、Eは二価フェノールの残基であり、そしてE'は原子価結合に対するオルト位及びパラ位の少なくとも1個所に不活性電子求引性基を有するベンゼノイド化合物の残基であり、前記残基の両方が芳香族炭素原子を介してエーテル酸素に原子価結合している)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

3. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が式:



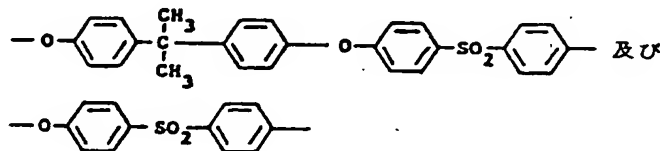
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項の物品。

4. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が式:



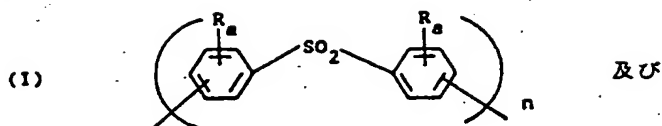
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

5. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が下記式:

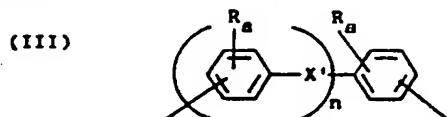


の単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

6. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式:



及び/又は

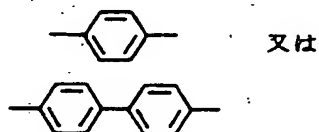


〔式中、Rは独立的に水素、C₁～C₈アルキル又はC₆～C₈シクロアルキルであり、Xは独立的に



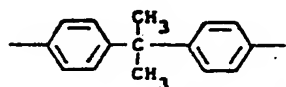
(式中R₁及びR₂は独立的に水素又はC₁～C₈アルキルである)又は

て単位(II)が式:



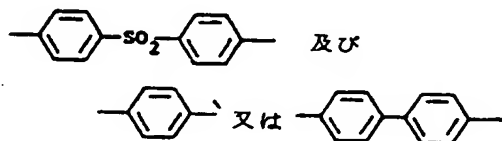
を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

9. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、単位(III)が式:




を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

10. ポリ(アリールエーテルスルホン)が式:

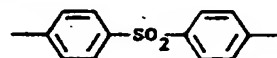


のくり返し単位を有し、前記単位が互に、又は-O-結合により結合しているものである特許請



(式中、R₃及びR₄は独立的に水素又はC₁～C₈アルキルであり、そしてa₁は3～8の整数である)、-S-、-O-、又はであり、aは0～4の整数であり、そしてnは独立的に1～3の整数である〕の単位を有し、この場合単位(I)対単位(II)又は単位(I)対単位(III)又は単位(I)対単位(II)と(III)との和の各比が1よりも大きく、しかも各単位は-O-により互に結合しているものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

7. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、単位(I)が式:

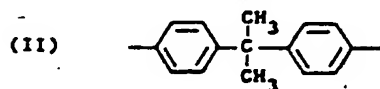
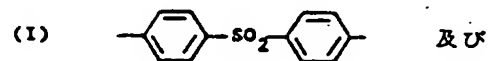


を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

8. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、

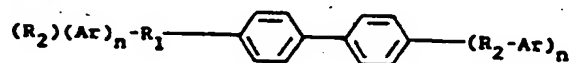
求の範囲第6項記載の物品。


11. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、式:



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

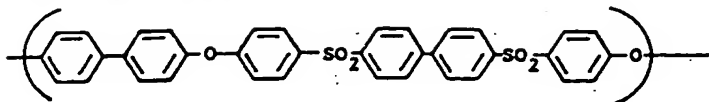
12. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、くり返し単位:



(式中、R₁及びR₂は-O-、-SO₂-、、Sであり、ただしR₁及びR₂の少なくとも1個は-SO₂-であり、しかもnが0の場合はR₁はSO₂であることを条件とし、Arは炭素原子6～24個のアリーレン基であつて、好ましくはフェニレン又はビフェニレンであり、そしてa及びnは0～4である)を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成

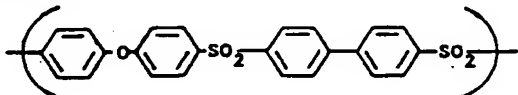
形物品。

13. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記をくり返し単位:



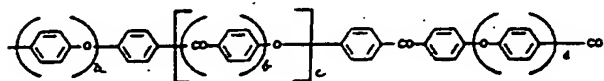
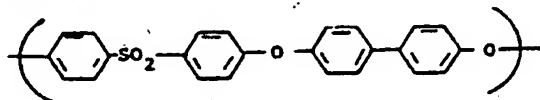
を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。

14. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記をくり返し単位:



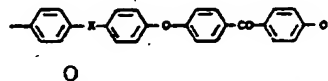
を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。

15. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記をくり返し単位:



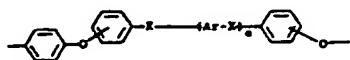
(式中、 a は 1 ～ 4 の整数であり、そして b 、 c 、及び d は 0 ～ 1 である) のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。

19. ポリ（アリールエーテルケトン）が、下記式：



(式中Xは独立的にO、C又は直接結合である)
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

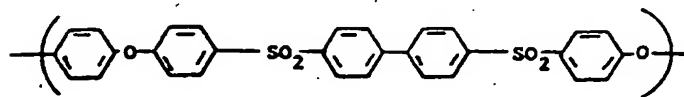
20. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記:



(式中、Arはフェニル、ピフェニル又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的に、O、 $\text{C}(=\text{O})$ 又は直接結合であり、そしてeは0又は1である)を有するものである特許請求の範囲

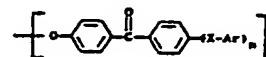
を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。

16. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位:



を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。

17. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：

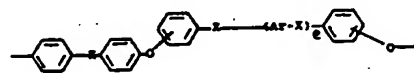


(式中、Arは独立的に、フェニレン、ピフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的にO、 $\text{C}(=\text{O})$ 又は直接結合であり、そしてnは0~3の整数である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

18. ポリ（アリールエーテルケトン）が、下記式：

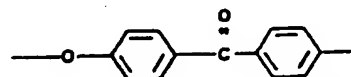
第 1 項記載の成形物品。

21. ポリ（アリールエーテルケトン）が下記式：



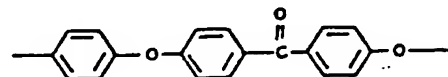
(式中、Ar はフェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、X は独立的に O、 $\text{C}(=\text{O})$ 又は直接結合であり、そして e は 0 又は 1 である) のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。

22. ポリ（アリールエーテルケトン）が式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

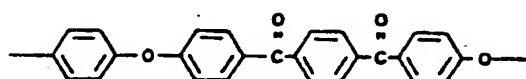
23. ポリ（アリールエーテルケトン）が式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範

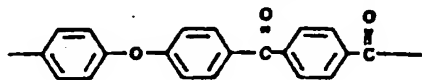
図第1項記載の成形物品。

24. ポリ(アリアルエーテルケトン)が式:



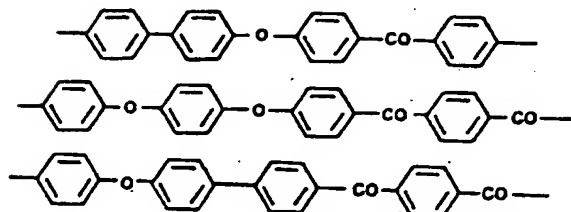
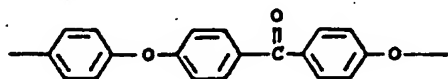
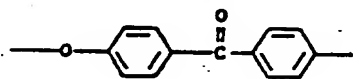
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

25. ポリ(アリアルエーテルケトン)が式:

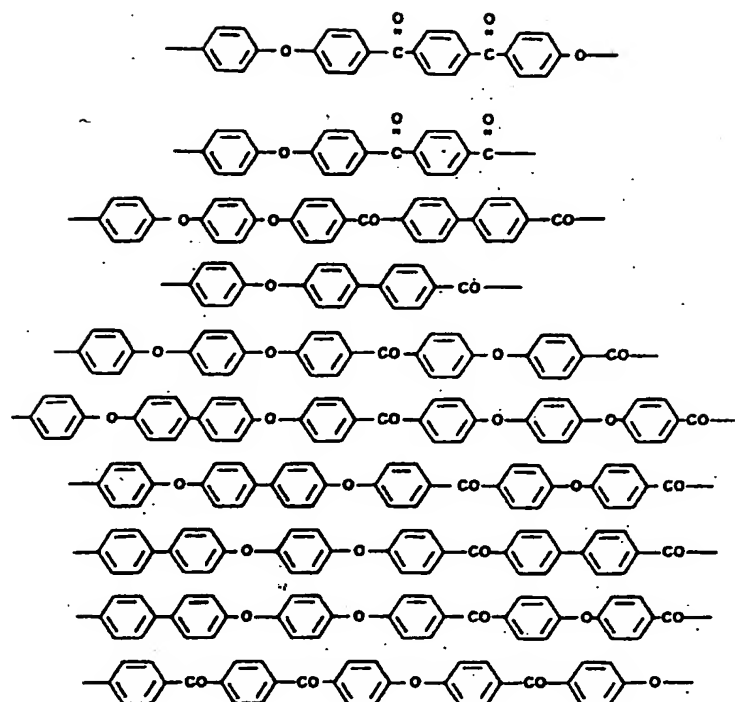


のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

26. ポリ(アリアルエーテルケトン)が下記:



の1種又はそれ以上から選択するくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。



3 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明はポリ(アリアルエーテルケトン)とポリ(アリアルエーテルスルホン)とのブレンド(混合物)から成形される物品に関する。

ポリ(アリアルエーテルケトン)は結晶性重合体である。それらポリ(アリアルエーテルケトン)は耐溶剤性、すぐれた耐摩耗性及びすぐれた耐環境応力き裂性を包含する多くの性質上の利点を示す。しかしながら、成形面、輪郭、又は容積を反復試験する場合に結晶化により特定の性質の欠陥が生ずる。或る条件(例えば射出成形)下においては結晶性重合体は高度の狂いを生ずる。これは少なくとも部分的には結晶性重合体の高度の収縮(無定形重合体と比較して)及び不均一収縮の問題に起因する。この問題は、結晶性ポリ(アリアルエーテルケトン)をそのガラス転移温度以上に於いてアニールした時に解決される。収縮及び狂いを最小化することが高度に望ましい用途としては電気接続器具、ベアリング、スリーブ、高許容

度 (high tolerance) の用途、長い射出成形部品が包含される。

ポリ (アリアルエーテルケトン) に対する狂い及び収縮の問題を減少させる高分子添加剤の必要条件は下記の特性である：

(1) ポリ (アリアルエーテルケトン) の結晶融点よりも最小限 40℃ 高いポリ (アリアルエーテルケトン) の加工温度における熱安定性が必要である。このことは 380℃ において、及び射出成形条件に対して更に高く、420℃ 以上において安定でなければならない高分子添加剤を要求しているのである。この必要条件により、殆んどすべての部類の重合体が除外される。

(2) もう一つの重要な必要条件は成形サイクル中にポリ (アリアルエーテルケトン) の結晶化度を保持できるように相分離が生ずることである。

(3) 重合体添加剤はそれらまた収縮及び狂いの問題を増加することがないように無定形であるべきである。

(4) 重合体添加剤は熱可塑性であつて、しかも

他の熱可塑性物質と混合することができる。

該組成物は更に、例えばエラストマー材料及びポリテトラフルオロエチレンのような粒子と混合することができる。」

と述べている。この開示はポリ (アリアルエーテルケトン) とポリ (アリアルエーテルスルホン) との混合物について概略的に記載している。しかしながら、上記に引用した記述は多分に不正確である。300℃ 以上の温度においてポリ (ビニルクロリド) を混合すれば直ちに分解して大量の塩酸と共に他の有害な副生物を生成する。ポリオレフィン、ポリエステル〔例えばポリ (エチレンテレフタレート)、ポリ (ブチレンテレフタレート)〕及びポリアミド (例えばナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 11、及びナイロン 12) もまた 300℃ 以上の加工温度において激しく分解し、したがってポリ (アリアルエーテルケトン) と無用の混合物を生成する。

米国特許第 3,324,199 号明細書にオルトヒドロキシ基 (ケトン基に関して) を有する特定のポ

リ (アリアルエーテルケトン) と等しいか、又はそれよりも低い融解粘度を示すべきである。

(5) 重合体添加剤は少なくとも追加の強度及び強靱性を達成するように、ポリ (アリアルエーテルケトン) と機械的融和性を示すべきである。

(6) 重合体添加剤は混合により、ポリ (アリアルエーテルケトン) 単独よりも 150℃ 以上から少なくとも 175℃ まで高いモジュラスを達成することができるように $T_g > 175^\circ\text{C}$ を有すべきである。

入手可能な多く部類の重合体のうちで、上記要件のすべてを満たす部類のものが望ましく、かつ独特である。

ポリ (アリアルエーテルケトン) とポリ (アリアルエーテルスルホン) との混合物は特許文献に簡単に示唆されている。英国特許第 1,446,962 号明細書 (第 3 頁、第 28 ~ 32 行) は

「芳香族ポリエーテルケトンは例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン及びポリ (ビニルクロリド) のような

リ (アリアルケトン) の混合物が記載されている。これらの物質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ (ビニルクロリド)、ポリ (ビニリデンクロリド)、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルフルオリド、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド及びポリイミドを包含する種々の重合体に対する紫外線安定剤として記載されている。これらのポリ (アリアルエーテルケトン) は一般的に無定形であり、しかも主鎖ケトンに対するオルト位に芳香族ヒドロキシルを必要とする。本発明のポリ (アリアルケトン) は結晶性であり、オルトヒドロキシルを有さず、しかもポリ (アリアルエーテルケトン) の融点は上記に引用した重合体の大部分の分解温度よりも高いので多くの上記重合体と混合することができない。

米国特許第 4,435,350 号明細書には熱可塑性ポリエーテルエーテルケトン膜の延伸方法が記載されている。該特許明細書はポリエーテルエーテ

ルケトン、押出加工におけるポリエーテルエーテルケトンの流動性を改良する目的のためにポリアリーレンポリエーテルポリスルホンのような他の樹脂と混合することができる旨を述べている。この特許明細書の実施例においてポリエーテルエーテルケトンの膜への押出が記載されている。この特許明細書は単独の、又は別の樹脂と混合したポリエーテルエーテルケトンが成形物品に形成できることを開示又は示唆していない。

この収縮及び狂いの問題を減少させるために見出された一つの方法は結晶性ポリ(アリールエーテルケトン)に高ガラス転移温度(T_g)の無定形ポリ(アリールエーテルスルホン)を添加することである。

発明

本発明はポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールスルホン)との混合物から成形される物品に関する。

本発明の混合物においてポリ(アリールエーテルケトン)は約5ないし約95重量%、好ましく

れる。これらの方法についての詳細がジェイムス、エル、スロン(James L. Throne)著、「プラスチック プロセス エンジニアリング(Plastics Process Engineering)」、米国、ニューヨーク市、マーセル デッカー(Marcel Dekker)社発行(1979年)、(ISBN 0-8247-67004)及びロナルド、デー、ベック(Ronald D. Beck)著、「プラスチック プロダクト デザイン(Plastic Product Design)」米国、ニューヨーク市、バン ノストランド レインホルド(Van Nostrand Reinhold)社発行、1980年、(ISBN 0-442-20632-1)に記載されている。

特に興味のある物品は狂いの問題が最も普通となつている、大きい、もしくは長い物品、あるいは寸法公差が臨界的である部品である。代表的な成形部品にはコネクタ、トレイ、ハウジング、ギア、光学装置、スリーブ、ベアリング、及びプリント配線板が包含される。

は約20ないし約75重量%の量において使用し、一方ポリ(アリールエーテルスルホン)は約95ないし約5重量%、好ましくは約35ないし約80重量%の量において使用する。

成形物品

本明細書に記載の材料の好ましい成形方法は射出成形である。射出成形は材料をバレル中において加熱し、次いでラム又はスクリーンの前進運動によつて該材料を型のキャビティ内に注入することを包含する。射出成形についての詳細がイルビン、アイ・ルビン(Irvin I. Rubin)著、「インジェクション モールディング セオリー アンド プラクティス(Injection Molding and Practice)」米国、ニューヨーク市、ワイリー・インターサイエンス(Wiley-Interscience)社発行、1972年、に記載されている。本発明の材料を使用することにより収縮及び狂いが、ポリ(アリールエーテルケトン)と比較して減少される、他の成形方法には圧縮成形及びトランスファー成形が包含さ

ポリ(アリールエーテルスルホン)

ポリ(アリールエーテルスルホン)は、下記式:



(ここに、Eは2価フェノールの残基であり、そしてE'は、原子価結合に対してオルト及びパラ位置の少なくとも一方に不活性な電子求引基を有するベンゼノイド化合物の残基である)

これらの残基の両者は芳香族炭素原子を介してエーテルの酸素に原子価結合している)

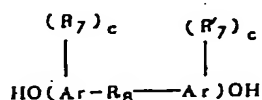
の反復単位を有する熱可塑性重合体である。このような芳香族ポリエーテルには、例えば、米国特許第3,264,536号及び第4,175,175号明細書に記載された種類のポリアリーレンポリエステル樹脂が含まれる。これらの2価フェノールは、例えばジヒドロキシジフェニルアルカンのような弱酸性の2核フェノール又はそれらの核ハロゲン化誘導体であることが好ましく、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキ

シフエニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)-2-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシシフエニル)メタン、又は各芳香環上に1個又は2個の塩素を含む上記化合物の塩素化誘導体がある。適当に「ビスフェノール」と呼ばれているその他の物質も極めて価値があり、そして好ましいものである。これらの物質は、例えば、エーテルの酸素(—O—)、カルボニル($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$)、

スルホン($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—}$)、又は炭化水素残基であつて、

その2個のフェノール核が残基の同一か又は異なる炭素原子に結合したもののような、対称又は非対称の結合基を有するビスフェノールである。

このような2核フェノールは下記の構造を有することが特徴である：



ビス(ヒドロキシシフエニル)アルカン、例えば、
2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパン、

2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、

ビス(2-ヒドロキシシフエニル)メタン、

ビス(4-ヒドロキシシフエニル)メタン、

ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシシフエニル)メタン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)エタン、

1,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)エタン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロシフエニル)エタン、

1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシシフエニル)プロパン、

1,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシシフエニル)プロパン、

2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシシフエニル)プロパン、

(ここに、Arは芳香族基、好ましくはフェニレン基であり、R₇及びR'₇は同一か又は異なる不活性な置換基、例えば、1乃至4炭素原子を有するアルキル基、アリール、ハロゲン原子、即ち、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、もしくは1乃至4炭素原子を有するアルコキシル基であり、cは独立的に0乃至4の値を有する整数であり、そしてR₈はジヒドロキシル-ジフェニルにおけるような芳香族炭素間の結合を表わすか、又は2価の基であつて、例えば、

$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 —O— 、 —S— 、 —SO— 、 —S—S— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ のような基；及び2価の炭化水素基、例えば、アルキレン、アルキリデン、シクロアルキレン、シクロアルキリデン、又はハロゲン、アルキル、アリール等で置換したアルキレン、アルキリデン及び脂環式基、並びに芳香族基及び両Ar基に縮合した環を含む)。

特定の2価の多核フェノールには特に下記のものが含まれる：

2,2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシシフエニル)プロパン、

2,2-ビス(2-イソプロピル-4-ヒドロキシシフエニル)プロパン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシナフチル)プロパン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)ペンタン、

3,3-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)ペンタン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)ヘプタン、

ビス(4-ヒドロキシシフエニル)フェニルメタン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)-1-フェニルプロパン

2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)-

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等；

ジ(ヒドロキシシフエニル)スルホン、例えば、
ビス(4-ヒドロキシシフエニル)スルホン、

2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、
5-クロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニ
ルスルホン等；

ジ(ヒドロキシフェニル)エーテル、例えば、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、
4,3'-, 4,2'-, 2,2'-, 2,3-ヒドロキ
シフェニルエーテル、

4,4'-ジヒドロキシ-2,6-ジメチルジフ
ェニルエーテル、

ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロチルフ
ェニル)エーテル、

ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピル
フェニル)エーテル、

ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニ
ル)エーテル、

ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェ
ニル)エーテル、

ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニ
ル)エーテル、

ビス(4-ヒドロキシナフチル)エーテル、

ある限り、ハロゲン又はニトロ基が同一のベンゼ
ノイド環に結合した単核型であるか、又はこれら
が異なるベンゼノイド環に結合した多核型である
かのいずれでもよい。フッ素及び塩素で置換した
ベンゼノイド反応剤が好ましいが、フッ素化合物
では反応性が速く、そして塩素化合物ではその低
廉性のためである。フッ素置換したベンゼノイド
化合物は、特に重合反応系に微量の水が存在する
場合に最も好ましい。しかし、この水分は約1%
以下、好ましくは0.5%以下に保つて最良の結果
を得るべきである。

これらの化合物における活性化基として、電子
求引基を用いることができる。この基は当然なが
ら反応条件下では不活性でなければならないが、
その構造については制限はない。4,4'-ジクロロ
ジフェニルスルホン及び4,4'-ジフルオロジフェ
ニルスルホンにおけるように、2個のハロゲン又
はニトロが置換したベンゼノイド核を結合させる
スルホン基($\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S--}$)のような強力な活性化基が好

ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロナフチ
ル)エーテル、及び

4,4'-ジヒドロキシ-3,6-ジメトキシジ
フェニルエーテル。

「2価フェノールの残基」とであると定義した、
本発明で用いるBとは、当然ながら2個の芳香族
ヒドロキシル基を除いた後の2価フェノールの残
基を指す。従つて、これらのポリアリーレンポリ
エーテルは2価フェノールの残基及び、芳香族エ
ーテルの酸素を介して結合したベンゼノイドの残
基の反復単位を含むことは極めて明らかである。

任意のジハロベンゼノイド又はジニトロベンゼ
ノイド化合物又はこれらの混合物を本発明で用い
ることができるが、この化合物又は化合物類はベ
ンゼン環に結合した2個のハロゲン又はニトロ基
を有しており、これらのハロゲン又はニトロ基に
対してオルト及びパラ位置の少なくとも一方に電
子求引基を有する。このジハロベンゼノイド又は
ジニトロベンゼノイド化合物は、ベンゼノイド核
のオルト又はパラ位置に活性化する電子求引基が

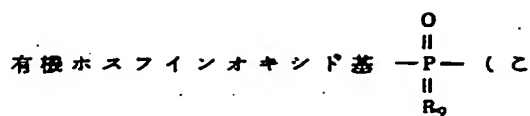
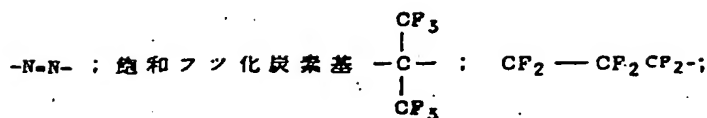
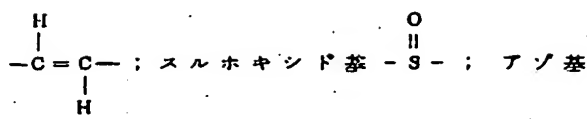
ましいが、後述するその他の強力な電子求引基も
同様にして使用できる。

電子求引基が強力であるほど反応が速くなり、
従つてそのような基が好ましい。さらに、環が同
一ベンゼノイド核にハロゲン又はニトロ基のよう
な電子供与基を含まないことが好ましいが、核又
は化合物の残基にその他の基が存在することは許
容される。

この活性化基は基本的には下記の種類のうちの
いずれかである：

(a) 同一環上の1個又は2個以上のハロゲン
又はニトロ基を活性化する1価の基、例えば、
その他のニトロ又はハロ基、フェニルスルホン、
もしくはアルキルスルホン、シアノ、トリフル
オロメチル、ニトロソ、及びピリジンにおける
複素環の窒素；

(b) 2個の異なる環上におけるハロゲンの置
換を活性化し得る2価の基、例えば、スルホン
基 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S--}$ ；カルボニル基 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ ；ビニレン基



とに R_9 は炭化水素基である)、及びエチリデ
ン基 $\text{A}-\text{C}=\text{C}-\text{A}$ (ここに A は水素又はハロゲンで

$$\begin{array}{c} || \\ -\text{O}- \end{array}$$

あることができる)。

所望により、2種又はそれ以上のジハロベンゼ
ノイド又はジニトロベンゼノイド化合物の混合物
を用いて重合体を製造してもよい。従つて、重合
体構造におけるベンゼノイド化合物の E' 残基は
同一か又は異なつてもよい。

また、「ベンゼノイド化合物の残基」であると
定義した、本発明で用いる E' とは、ベンゼノイ

ニトロベンゼノイド化合物と反応させる。

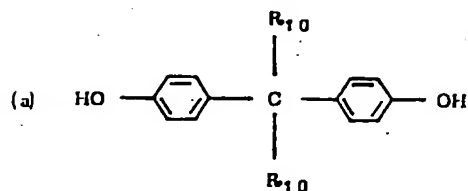
そのほか、ポリエーテルは例えば米国特許第
4,176,222号明細書に記載の手順によつて製
造することもできる。該手順においては少なくと
も1種のビスフェノールと少なくともジハロベン
ゼノイドの實質的に当モルの混合物を、炭酸ナト
リウム又は重炭酸ナトリウムと、ナトリウムの原
子番号よりも高い原子番号を有する第二のアルカ
リ金属の炭酸塩又は重炭酸塩との混合物と共に約
100ないし約400℃の温度に加熱する。

更にポリエーテルはカナダ特許第847,963
号に記載の手順によつて製造することもできる。
この場合ビスフェノール及びジハロベンゼノイド
化合物を炭酸カリウムの存在下にジフェニルスル
ホンのような高沸点溶媒を使用して加熱する。

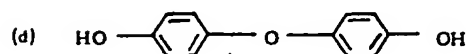
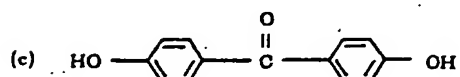
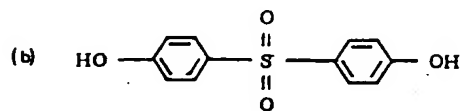
本発明の好ましいポリアリーレンポリエーテル
は下記4種のタイプの2価多核フェノールを、そ
れらの不活性置換基により置換した誘導体を含め
て使用して製造したものである。

ド核上のハロゲン又はニトロ基を除いた後の、こ
の化合物における芳香族又はベンゼノイド残基を
指すことも明らかである。本発明のポリアリー
レンポリエーテルは、業界において周知の方法によ
つて、例えば、2価フェノールのアルカリ金属複
塩とジハロベンゼノイド化合物とを、特定の液状
有機スルホキシド又はスルホン溶媒の存在下に、
實質的に無水の条件のもとで實質的に等モル1段
反応させることにより製造する。この反応には触
媒は不要である。

また、2価フェノールをまずその場で最初の反
応溶媒中において、アルカリ金属、アルカリ金属
水和物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属ア
ルコキシド又はアルカリ金属アルキル化合物を用
いて、この反応のアルカリ金属塩に変換する2段
法で重合体を製造してもよい。好ましくはアルカ
リ金属水酸化物を用いる。存在又は生成する水を
除去した後、實質的に無水条件を確保するために、
2価フェノールのジアルカリ金属塩を混合し、そ
してほぼ化学量論量のジハロベンゼノイド又はジ



(式中、 R_{10} 基は同一でも異なつてもよく、独立
的に水素、低級アルキル、アリール及びそれらの
ハロゲン置換した基である)；

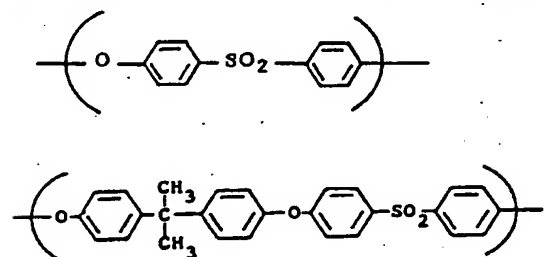


及びそれらの置換誘導体。

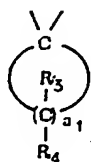
本発明においては2種又はそれ以上の異種の2価フェノールの混合物を使用して上記と同一の目的を達成することも意図される。すなわち、重合体構造の上記—E—残基については実際には同一又は異なる芳香族残基であることができる。

ポリ(アリールエーテル)は個々のポリエーテルに関係する適当な温度における適当な溶媒中例えば25℃におけるメチレンクロリド中において測定して約0.35ないし約1.5の換算粘度を有する。

好ましいポリ(アリールエーテル)は式：

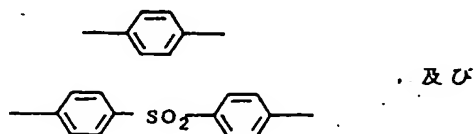


のくり返し単位を有する。

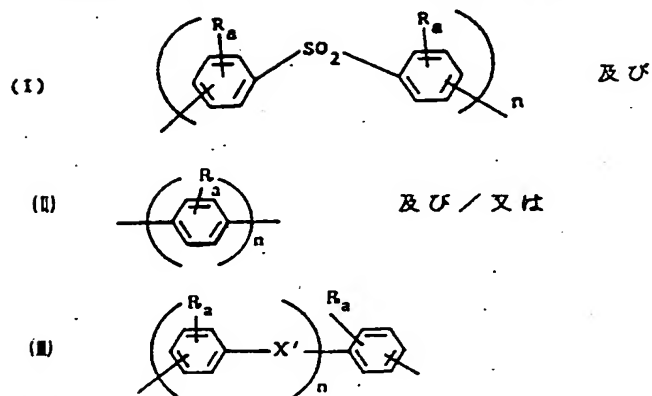


(式中、 R_3 及び R_4 は独立的に水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであり、 a_1 は3～8の整数である)、—S—、—O—、又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、 a は0～4の整数であり、 n は独立的に1～3の整数であり、しかもこの場合、単位(Ⅰ)対単位(Ⅱ)及び／又は(Ⅲ)の和の比は1よりも大きい。これらの単位は—O—結合により互いに結合する。

本発明の好ましい重合体は式：

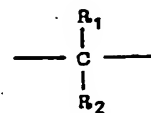


本発明のポリ(アリールスルホン)は式：



の単位を有する熱可塑性重合体である。

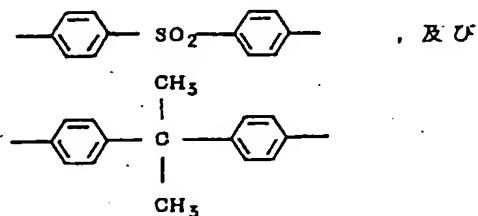
ここに上記各式中、 R は独立的に水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ シクロアルキルであり、 X' は独立的に



(式中、 R_1 及び R_2 は独立的に水素、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキルである)又は、

の単位を有する。

本発明のもう一つの好ましいポリアリールエーテルスルホン は式：



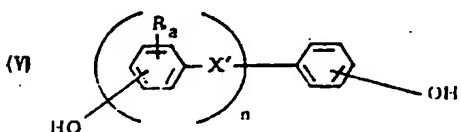
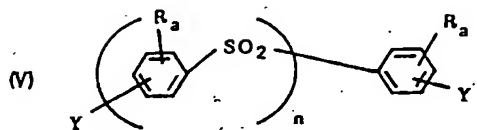
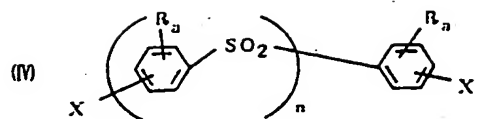
の単位を有する。

これらの単位は—O—結合により互いに結合する。

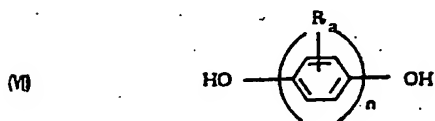
ポリアリールエーテルスルホンは不規則構造でもよく、あるいは規則構造を有することができる。

本発明のポリアリールエーテルスルホンは25℃におけるN-メチルピロリドン又はその他の溶剤中において測定して約0.4ないし約2.5以上の換算粘度を有する。

本発明のポリアリールエーテルスルホンは下記式：



及び/又は



(式中、 R_a 、 a 、 X' 及び n はさきに定義したとおりであり、 X 及び Y は独立的に Cl 、 Br 、 F 、 NO_2 又は OH から選択され、しかも Y の少なくとも 50% は OH である) により表わされる単量体を

エノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、及び 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン又は 4-クロロ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンが包含される。

本発明の重合体は実質的に当量量のヒドロキシ含有化合物(上記式(IV)~(VII)において示されるもの)ならびにハロ及び/又はニトロ含有化合物(上記式(IV)及び(V)において示されるもの)と水酸基 1 モル当り約 0.5 ないし約 1.0 モルのアルカリ金属炭酸塩とを、水と共沸混合物を形成して重合中に反応媒体を実質的に無水状態に維持する溶媒を包含する溶媒混合物中において接触させることにより製造する。

反応混合物の温度を約 120~約 180℃に約 1~約 5 時間保ち、次いで約 200~約 250℃、好ましくは約 210~約 230℃に約 1~10 時間保つ。

反応は大気圧における不活性雰囲気下、例えば窒素雰囲気下に行うけれども更に高い、又は更に低

反応させることにより製造する。

該ポリアリールエーテルスルホンを生成するために使用する OH 基対 Cl 、 Br 、 F 及び/又は NO_2 基の濃度比は約 0.90 ないし約 1.10、好ましくは約 0.98 ないし約 1.02 である。

式(IV)、(V)、(VI) 及び (VII) により示される単量体には下記:

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
 ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン
 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド
 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル
 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン
 4,4'-ジニトロジフェニルスルホン
 4-クロロ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン
 4,4'-ビフェノール
 ヒドロキノンなど

が包含される。

好ましい単量体にはヒドロキノン、4,4-ビフ

エノールを使用することもできる。

次いでポリアリールエーテルスルホンを、凝析、溶媒蒸発などのような慣用の技術により回収する。

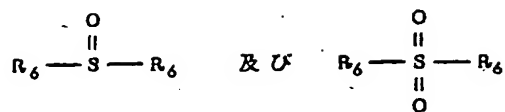
該溶媒混合物は水と共沸混合物を形成する溶剤と極性非プロトン溶剤とより成る。水と共沸混合物を形成する溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、などのような芳香族炭化水素が包含される。

本発明において使用する極性非プロトン性溶媒はポリアリールエーテルスルホンの製造用として当業界に一般的に知られているもので式:

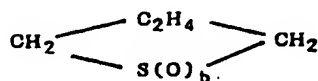


(式中、各 R_5 は脂肪族性二重結合を有しない、好ましくは炭素原子約 8 個以下を有する一価低級炭化水素基を表わすか、又は互に連結した場合に二価アルキレン基を表わし、 b は 1 ないし 2 の整数である)を有するもののような硫黄含有溶剤を包含する。このように、これら溶剤のすべてにおいて全部の酸素及び 2 個の炭素が硫黄原子に結合

している。本発明において使用することを意図するものは式：



(式中、 R_6 基は独立的にメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのような低級アルキル、フェニルのようなアリール基、及びトリル基のようなアルキルフェニル基である)を有するもの、ならびに上式において R_6 基がテトラヒドロチオフェンオキシド及びジオキシドにおける：



のような二価アルキレン架橋におけるように相互結合しているものである。特にこれら溶剤はジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、テトラヒドロ

とが必須要件である。

約1%までの水の量は許容することができ、かつフッ素化したジハロベンゼノイド化合物と共に使用する場合に或る程度有利ではあるけれど、実質的にこれ以上の水量は水とハロ及び/又はニトロ化合物との反応によりフェノール種の生成が導かれ、しかも低分子量生成物のみが得られるので避けることが望ましい。したがって、高重合体を得るためには系は実質的に無水状態であるべきであり、好ましくは反応中に0.5重量%以下の水分を含有すべきである。

所望の分子量に到達した後、メチルクロリド又はベンジルクロリドなどのような活性化した芳香族ハロゲン化物又は脂肪族ハロゲン化物により該重合体を処理することが好ましい。重合体のこのような処理により末端水酸基がエーテル基に転化され、これにより重合体が安定化する。

このように処理された重合体は良好な融解安定性及び酸化安定性を有する。

チオフェン1,1-ジオキシド(通常テトラメチレンスルホン又はスルホランと呼ばれる)及びテトラヒドロチオフェン-1-モノオキシドを包含する。

そのほか、窒素含有溶剤を使用することもできる。これらにはジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドンが包含される。

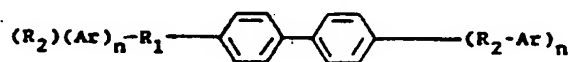
該共沸混合物形成溶媒及び極性非プロトン性溶媒は重量比約10:1ないし約1:1、好ましくは約7:1ないし約5:1において使用する。

反応に当つては、ヒドロキシ含有化合物をアルカリ金属炭酸塩と反応させることにより、その場でそれらのアルカリ塩に徐々に転化させる。該アルカリ金属炭酸塩は好ましくは炭酸カリウムである。炭酸カリウムと炭酸ナトリウムとのような炭酸塩の混合物もまた使用することができる。

水を共沸混合物形成溶媒と共に共沸混合物として反応塊から連続的に除去して重合反応中、実質的に乾燥状態を保つ。

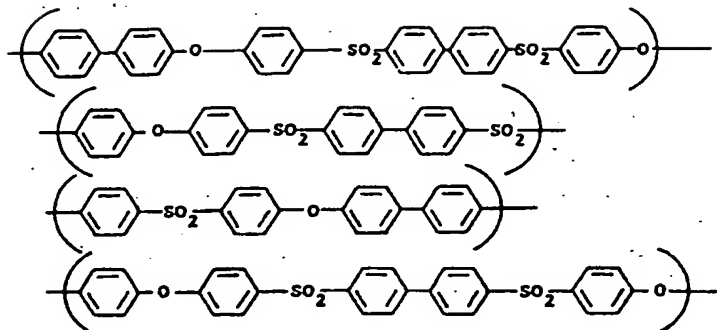
重縮合中、反応媒体と実質上無水状態に保つこ

本発明において使用するのに適するその他のポリ(アリールエーテルスルホン)は、その構造中に少なくとも1個のビフェニル単位を有する。これらのポリ(アリールスルホン)がJ. E. ハリス(Harris)らにより1984年9月28日に出願された米国特許出願通番第6,555,580号明細書に記載されている。好ましいビフェニル含有ポリ(アリールエーテルスルホン)はくり返し単位：



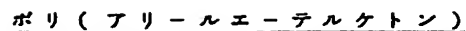
(式中 R_1 及び R_2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 S であり、ただし R_1 及び R_2 の少なくとも1個は $-\text{SO}_2-$ であり、しかも n が0である場合は R_1 は SO_2 であることを条件とし； Ar は炭素原子6~24個のアリーレン、好ましくはフェニレン又はビフェニレンであり； a 及び n は0~4である)を有する。

好ましいポリ(アリールスルホン)には下記くり返し単位：

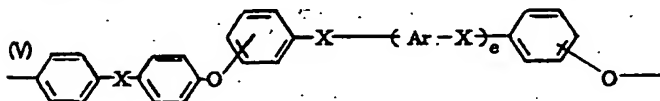
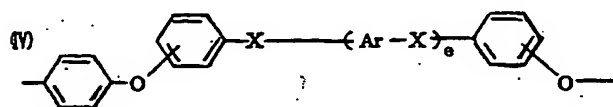
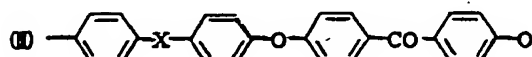
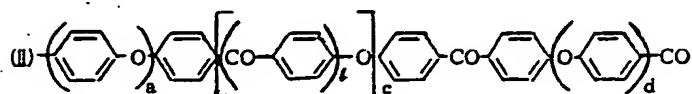
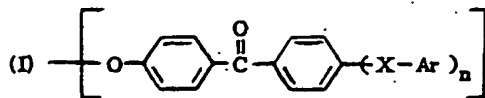


を有するものが包含される。

ポリ(アリールエーテルスルホン)は米国特許第3,634,355号、第4,008,203号、第4,108,837号及び第4,175,175号各明細書に記載されているもののような当業界に周知の方法によつて製造される。



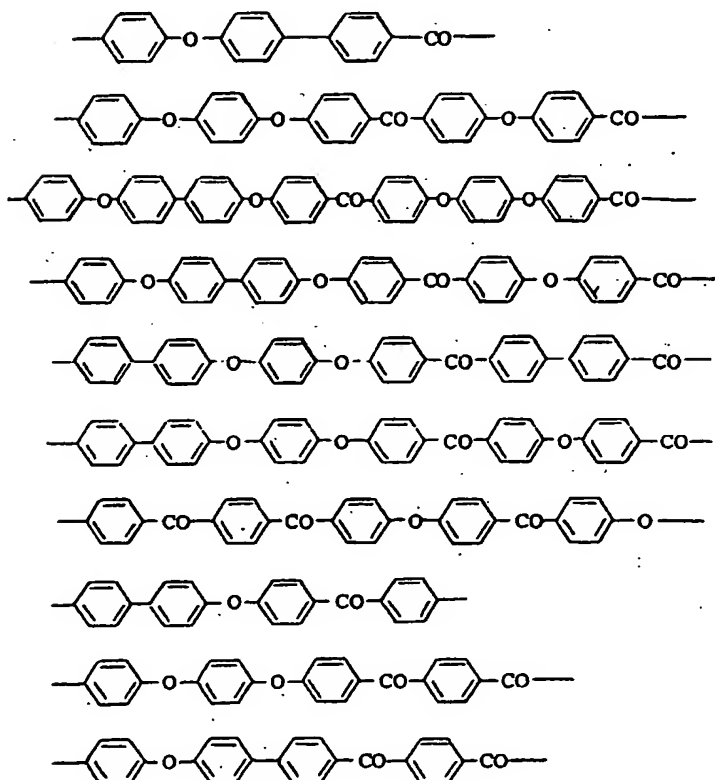
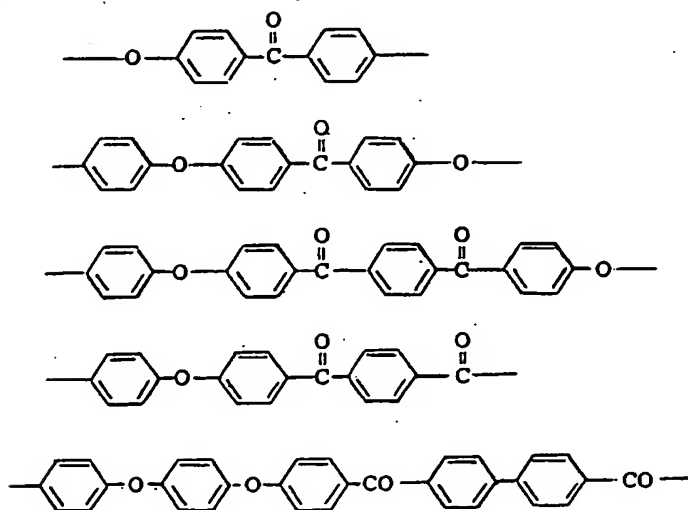
ここで使用するのに適した結晶性ポリ(アリアルエーテルケトン)は一般的に下記式のうちの1種またはそれ以上のくり返し単位を含有するものと特徴づけることができる。



(上記式中、Ar は独立的にフェニレン、ビフェニ

レンまたはナフチレンから選択された二価の芳香族基であり、Xは独立的にO、 $\text{O}=\text{C}$ または直接結合であり、そしてnは0～3の整数であり、b、c、dおよびeは0～1であり、そしてaは1～4の整数であり、好ましくはdはbが1のときは0である。)

好ましいポリ(アリールケトン)としては、下記式のくり返し単位を有するものがある。



これらのポリ(アリールケトン)は当業界で周知の方法によつて製造される。このような一方法は少なくとも1種のビスフェノールと、少なくとも1種のジハロベンゾイド化合物または少なくとも1種のハロフェノール化合物との実質的に等モルの混合物を加熱することよりなる。このような方法における好ましいビスフェノールとしては、

ヒドロキノン、

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、

4,4'-ジヒドロキシビフェノール、および

4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

が挙げられる。

好ましいジハロおよびジハロベンゾイド化合物としては、

4-(4-クロロベンゾイル)フェノール、

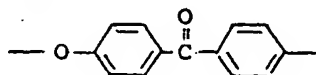
4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、

4,4'-ジクロロベンゾフェノン、

4-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、

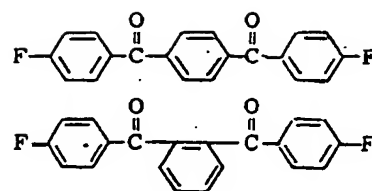
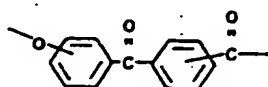
第2アルカリ金属の量はナトリウムのグラム原子あたり0.001~0.2グラム原子のより高い原子番号のアルカリ金属が存在する程度であり、炭酸または重炭酸アルカリ金属の全量は存在する各フェノール基ごとに少なくとも1個のアルカリ金属が存在する程度である)とともに加熱し、その後、アルカリ金属ハライドからポリマーを分離することよりなる。

また、式：



のくり返し単位を有するものなどのポリ(アリールケトン)は例えば米国特許第3,953,400号に記載のようにフッ化水素-三フッ化ホウ素触媒を利用してフリーデル・クラフト反応によつて製造し得る。

さらに下記式：



および

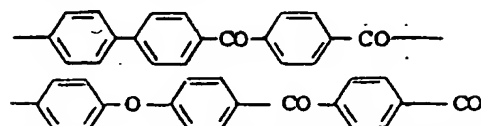
が挙げられる。

これらのポリ(アリールケトン)は例えば米国特許第4,176,222号に記載の如き方法によつて製造し得る。この方法は、100℃~400℃の温度範囲で、(i)(a)少なくとも1種のビスフェノールと、(b)少なくとも1種のジハロベンゾイド化合物との実質的に等モルの混合物、あるいは(ii)少なくとも1種のハロフェノール(ジハロベンゾイド化合物またはハロフェノールにおいて、ハロゲン原子はこれらの原子に対してオルトまたはパラ位にある-CO-基によつて活性化されている)を、炭酸または重炭酸ナトリウムと炭酸または重炭酸第2アルカリ金属との混合物(上記炭酸または重炭酸第2アルカリ金属のアルカリ金属はナトリウムよりも高い原子番号を有し、上記炭酸または重炭酸

のポリ(アリールケトン)は例えば米国特許第3,441,538号；第3,442,857号及び第3,516,966号に記載のようにフッ化ホウ素-フッ化水素触媒を使用してフリーデル・クラフト反応によつて製造し得る。

これらのポリケトンには米国防務公報第T103,703号および米国特許第4,396,755号に記載の方法によつても製造し得る。この方法では、(a)芳香族モノカルボン酸、(b)少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸混合物および(c)(a)と(b)との組合せなどの反応物をフルオロアルカンスルホン酸、特にトリフルオロメタンスルホン酸の存在下で反応させる。

さらに、下記式：



または

のポリ(アリールエーテルケトン)は例えば米国特許第4,398,020号に記載の如き方法によつても製造し得る。このような方法では、

(a) (I) 式 $YOC-Ar-COY$

(上記式中、 $-Ar-$ は二価の芳香族基であり、 Y はハロゲンであり、そして COY は芳香族核と結合したアシルハライド基である)

の少なくとも1種の芳香族ジアシルハライド(これは下記(II)の少なくとも1種の芳香族化合物と重合可能である)と、

(II) 式 $H-Ar'-H$

(上記式中、 $-Ar'-$ は二価の芳香族基であり、そして H は芳香族核と結合した水素原子である。)

の少なくとも1種の芳香族化合物(この化合物は前記(I)のジアシルハライドの少なくとも1種と重合可能である)と、の実質的に等モル量の混合物、

(b) 式 $H-Ar'-COY$

(上記式中、 $-Ar'-$ は二価の芳香族基であり、そして H は芳香族核と結合した水素原子であり、 Y はハロゲンであり、そして COY は芳香族核と結合したアシルハライド基である。)

の少なくとも1種の芳香族モノアシルハライド(これは自己重合可能である)、および

(c) (a)と(b)との組合せ、

などの反応物をフルオロアルカンスルホン酸の存在下で反応させる。

ここで使用する語「ポリ(アリアルエーテルケトン)」とは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、グラフトポリマー等を含むことを意味している。例えば、コポリマー等を形成するためにくり返し単位(I)~(V)のいずれか1種またはそれ以上を組合せ得る。

ポリ(アリアルエーテルケトン)は濃硫酸中25℃で測定した場合、少なくとも約0.4~約5.0 dl/gの換算粘度を有する。

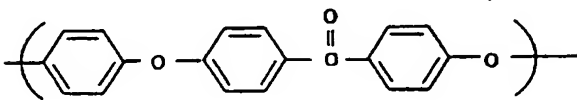
勿論、本発明の混合物に他の添加剤を包含させることができるということは当業者に明らかである。これらの添加剤には、可塑剤、顔料、難燃剤、ガラス繊維のような補強剤、熱安定剤、紫外線安定剤、耐衝撃性改良剤などが包含される。

実施例

下記の実施例により本発明の実施について特に説明するがそれらは本発明の範囲をなんら限定するものではない。

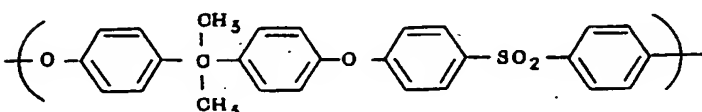
実施例において下記の記号が使用されるが、それらは下記の意味を有する。

ポリケトン I : 式 :



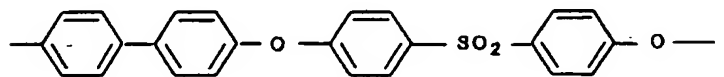
のくり返し単位を有し、かつ25℃における96%硫酸中(1重量%溶液)において測定して1.2 dl/gの換算粘度を有する重合体(インペリアルケミカル社製PEEK)。

ポリスルホン I : 式 :



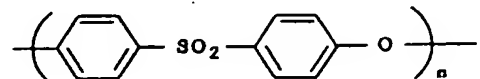
のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるクロホルム中(0.2 g/ml)において測定して0.49 dl/gの換算粘度を有する重合体。

ポリスルホン II : 式 :



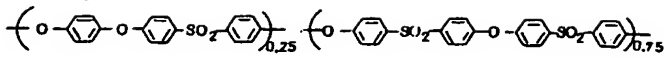
のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるN-メチルピロリドン中(0.2 g/100 ml)において測定して0.59 dl/gの換算粘度を有する重合体。

ポリスルホン III : 式 :



のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるN-メチルピロリドン中(0.2 g/100 ml)において測定して0.48 dl/gの換算粘度を有する重合体。

ポリスルホン IV : 下記式 :



のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるN-メチル-ピロリドン中(0.2g/100ml)において測定して0.61dl/gの換算粘度を有する重合体。

実施例1~4

表Iに示す量のポリケトンIとポリスルホンIとを一軸スクリー1インチ押出機中において、かつ360~380℃において混合した。得られた押出物をペレット化し、ニューバリースクリー射出成形機を使用して370~390℃において試験片に射出成形した。該試験片をASTM D-638にしたがつて引張モジュラス、引張強さ及び破断点伸びを、ASTM D-256にしたがつてノッチ付アイゾット衝撃強さを、ASTM D-1822にしたがつて引張衝撃強さを、ASTM D-648にしたがつて加熱ひずみ温度を、そしてASTM D-790にしたがつて曲げモジュラ

ス及び曲げ強さを試験した。

圧縮成形試料から剪断した厚さ20ミル、巾、1/8インチのストリップについて耐環境応力破壊性を測定した。重りを載せたレバーアームにより試料に予め設定した引張応力水準にまで応力を加えた、綿棒を試験片の中央に取りつけ、試験すべき環境により飽和させた。該飽和された綿棒のまわりにアルミニウム箔を置いて環境の蒸発ならびに蒸発冷却を防止した。破壊までの時間を測定し、もし特定時間間隔内に試料が破壊しなかつた場合には試料のひび割れ及び脆化について検査した。機械的性質の結果及び環境応力破壊の結果を表Iに示す。

例	表 I			
	1	2	3	4
組成	80%ポリケトンI 20%ポリスルホンI	60%ポリケトンI 40%ポリスルホンI	40%ポリケトンI 60%ポリスルホンI	20%ポリケトンI 80%ポリスルホンI
引張モジュラス (psi)	381000	405000	435000	477000
引張強さ (psi)	10500	11000	11600	12300
伸び %	133	125	120	97
ノッチ付アイゾット衝撃強さ (フット・ポンド/インチ)	14	15	13	15
引張衝撃強さ (フット・ポンド/平方インチ)	171	157	165	135
曲げモジュラス (psi)	404000	425000	440000	477000
曲げ強さ (50ひずみ) psi	15900	16800	17500	18600
解凍形成度 264psi, 1/8インチ (°C)	161	157	153	146
耐環境応力破壊性	破壊までの時間			
環境 応力				
アセトン	500	14秒 R	2時間 NONB	1秒 R
	1000		0.52時間 R	
	2000		0.35時間 R	
エチルアセテート	500	12秒 R		1秒 R
	1000			
	2000			
トルエン	500	44秒 R		1秒 R
	1000			
	2000			
トリクロエチレン	500	0.22秒 R	1.49時間 R	2秒 R
	1000			
	2000		0.26時間 R	

実施例 5 ～ 8

表Ⅱに示す種類及び量のポリスルホン及びポリケトンの混合物を実施例1～4に記載の手順により混合した。次いで該混合物を実施例1～4に記載のようにして試験機に射出成形した。

曲げ棒 (flexural bar) (成形長さ = 5.000 インチ) の成形収縮をキャリパスで測定して約 0.001 インチであつた。これらの試料にはポリケトンⅠならびにそれとポリスルホンⅠ、Ⅱ、及びⅢとの混合物が包含される。同一の曲げ棒を 165℃における空気循環炉に2時間入れ、室温に冷却後に該曲げ棒の長さを測定した。結果を表Ⅱに示す。

表 Ⅱ

成形収縮データ

例	対 照	5	6	7	A	対 照
組 成	ポリケトン	20%ポリスルホンⅠ 80%ポリケトン	60%ポリスルホンⅠ 40%ポリケトン	50%ポリスルホンⅡ 50%ポリケトン	50%ポリスルホンⅢ 50%ポリケトン	ポリスルホンⅠ
成形時の曲げ棒 の長さ(インチ)*	4.976	4.980	4.987	4.980	4.983	4.980
165℃において 2時間アニール したもの	4.935	4.944	4.973	4.966	4.970	4.974
成形収縮(%) (成形時)	0.48%	0.40%	0.26%	0.40%	0.34%	0.40%
成形収縮(%) (165℃において 2時間アニール後)	1.3%	1.1%	0.54%	0.68%	0.60%	0.52%

*金型キャピテイーの長さ = 5.000 インチ

実施例 9 ~ 12

マドックス (Maddox) ミキシングヘッドを備えた 1 インチ ($L/D=24$) 押出機中においてポリケトン、ポリスルホン N 及びガラス繊維 (米国ペンシルバニア州、ハンチントン市、オーエンス・コーニング社製 OF 4978) を約 360℃において混合した。表 III に示される組成物を実施例 1 ~ 4 に記載の手順によつて製造し、ペレットに切断し、380℃におけるニューバリー 1 $\frac{1}{4}$ オンス往復スクリュー射出成形機において ASTM 1/8 インチ引張棒に成形した。成形部品を加熱たわみ温度 (264 psi、1/8 インチ) : 23℃、100℃、150℃及び 200℃における引張強さ、モジュラス及び破断点伸び% ; ノッチ付アイゾット衝撃強さ ; 及び引張衝撃強さについて試験した。結果を表 III に示す。表 III からわかるように、これらの複合物は 200℃以上の温度に対して有用な、すぐれた機械的性質の分布を有する。更に複合物中のポリケトンにポリスルホン N を添加することにより、迅速なサイクル時間を維持しつつ、より高

温の成形温度を使用することができる。これにより改良された寸法安定性を有する部品が得られる。

例 組 成	表 III ポリケトン/ポリスルホン N / ガラス繊維複合物の性質					対 照
	対 照	9	10	11	12	
ポリケトン (%)	-	48	45.5	58.5	24.5	80
ポリスルホン N (%)	80	32	24.5	31.5	45.5	-
ガラス繊維 (%)	20	20	30	10	30	20
HDT (℃) (1/8", 264 psi)	213	212-217	210	200	211	>246℃
引張強さ (psi)						
• 23℃	15,200	19,000	18,900	14,900	17,000	20,000
• 100℃	11,100	14,600	14,600	11,300	13,900	-
• 150℃	8,750	8,700	8,400	6,000	8,900	-
• 200℃	3,000	4,000	4,500	-	4,100	-
引張モジュラス (ksi)						
• 23℃	825	1,020	1,230	688	1,140	1,100
• 100℃	700	890	456	423	614	-
• 150℃	560	570	392	230	354	-
• 200℃	210	130	233	133	205	-
ノッチ付アイゾット (フート・ポンド/インチ) 1/8 インチ	1.1	1.3	1.2	1.0	1.1	1.4
引張衝撃 (フート・ポンド/平方インチ)	31	26	25	27	35	50

実施例 1.3 ~ 1.5

表 IV に示される種類及び量のポリケトンとポリスルホンとの混合物を実施例 1 ~ 4 に記載の手順により混合した。該混合物を 4 インチ × 4 インチ × 0.020 インチの金型キャビテーターに圧縮成形した。1/8 インチのストリップを剪断し、インストロン試験機のグリップの間に取りつけた。種々の温度における 1 % 割線モジュラスを測定した。これらの試料に対するデータを表 IV に示す。ポリスルホン I は 160 °C 及び 170 °C においてのみ、より高い剛性を与える。その他のポリ(アリアルエーテルスルホン)は 150° ~ 200 °C の温度範囲に対してポリケトンの剛性を有意に増大させる。

表 IV

ポリ(アリアルエーテルケトン) / ポリ(アリアルエーテルスルホン) 混合物
に対するモジュラス-温度データ

1. % 割線モジュラス (psi)

例	対 照	1.3		1.4		1.5	
		60%ポリケトン 40%ポリスルホン I		50%ポリケトン 50%ポリスルホン II		50%ポリケトン 50%ポリスルホン III	
組 成	ポリケトン						
温 度							
140°C	275,000	245,000		250,000		255,000	
150°C	200,000	175,000		200,000		190,000	
160°C	122,000	130,000		135,000		145,000	
170°C	74,000	100,000		112,000		135,000	
180°C	57,000	28,000		98,000		125,000	
190°C	42,000	16,000		82,000		116,000	
200°C	36,000	11,500		54,000		102,000	

第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

//(C 08 L 71/00
81:06)
(C 08 L 81/06
71:00)

手 続 補 正 書

昭和 60 年 12 月 10 日

特 許 庁 長 官 宇 賀 道 郎 殿

事 件 の 表 示 昭和 60 年 特 許 願 第 212,785 号

発 明 の 名 称 ポリ(アールエーテルゲトン)とポリ(アールエーテル
スルホン)とのブレンドから成形した物品

補 正 を す る 者 事件との関係 特 許 出 願 人

名 称 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代 理 人

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号 慶宝ビル

氏 名 井 理 士 (6228) 高 木 六 郎

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号 慶宝ビル

氏 名 井 理 士 (6363) 高 木 文 生

補 正 命 令 の 日 付 昭和 年 月 日

(発 送 日 昭和 年 月 日) 自 記 補 正

補 正 の 対 象 明 細 書 の 特 許 請 求 の 範 囲 及 び 発 明 の 詳 細 な
説 明 の 各 欄

補 正 の 内 容

1. 「特許請求の範囲」を別紙のとおり訂正します。
2. 明細書第 46 頁第 9 行の式を次のとおり訂正します。

$$\text{「 (R}_2\text{) (Ar)}_n\text{—R}_1\text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—} \end{array} \text{— (R}_2\text{—Ar)}_n \text{」}$$
3. 同第 55 頁下から第 7 行の「H—Ar—COW」を
「H—Ar—COY」と訂正します。

60.12.10

特許請求の範囲

1. ポリ(アリアルエーテルケトン)とポリ(アリアルエーテルスルホン)とのブレンドから成形したことを特徴とする物品。

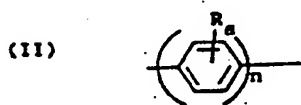
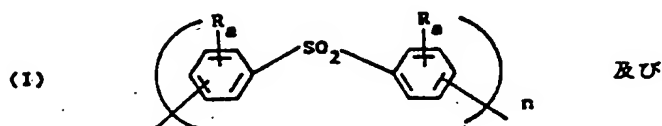
2. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が下記式：



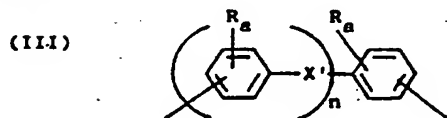
(式中、Eは二価フェノールの残基であり、そしてE'は原子価結合に対するオルト位及びパラ位の少なくとも1個所に不活性電子求引性基を有するベンゼノイド化合物の残基であり、前記残基の両方が芳香族炭素原子を介してエーテル酸素に原子価結合している)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

3. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が式：

6. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が下記式：



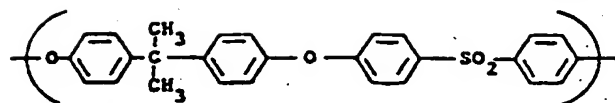
及び/又は



(式中、Rは独立的に水素、C₁~C₆アルキル又はC₆~C₁₀シクロアルキルであり、X'は独立的に

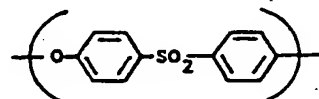


(式中R₁及びR₂は独立的に水素又はC₁~C₆アルキルである)又は



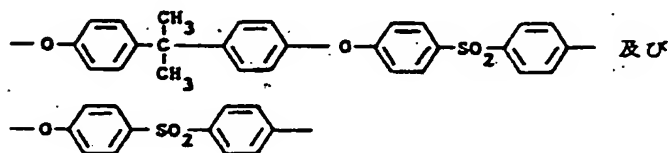
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項の物品。

4. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が式：




のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

5. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が下記式：

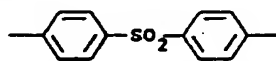


の単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。



(式中、R₂及びR₄は独立的に水素又はC₁~C₆アルキルであり、そしてa₁は3~8の整数である)、-S-、-O-、又はであり、aは0~4の整数であり、そしてnは独立的に1~3の整数である]の単位を有し、この場合単位(I)対単位(II)又は単位(I)対単位(III)又は単位(I)対単位(II)と(III)との和の各比が1よりも大きく、しかも各単位は-O-により互に結合しているものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

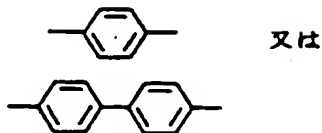
7. ポリ(アリアルエーテルスルホン)において、単位(I)が式：



を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

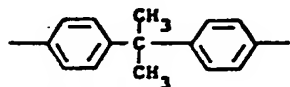
8. ポリ(アリアルエーテルスルホン)において

て単位 (II) が式：



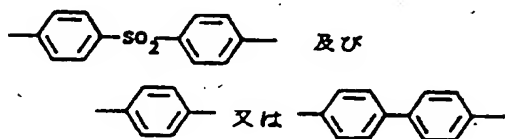
を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

9. ポリ(アリアルエーテルスルホン)において、単位 (III) が式：



を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

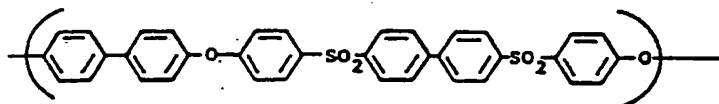
10. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が式：



のくり返し単位を有し、前記単位が互に、又は -O- 結合により結合しているものである特許請

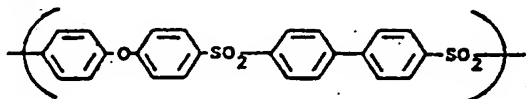
形物品。

13. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



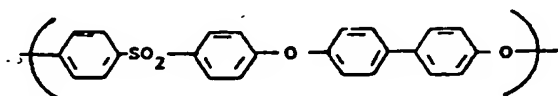
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

14. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



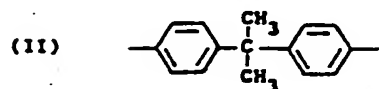
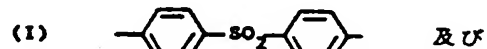
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

15. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



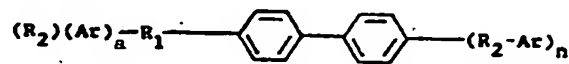
求の範囲第6項記載の物品。

11. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が、式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

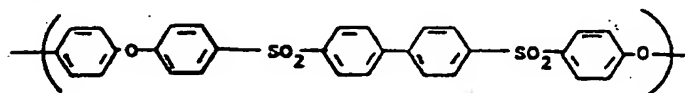
12. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が、くり返し単位：



(式中、 R_1 及び R_2 は -O-、-SO₂-、 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 、S であり、ただし R_1 及び R_2 の少なくとも1個は -SO₂- であり、しかも n が0の場合は R_1 は SO₂ であることを条件とし、Ar は炭素原子6~24個のアリーレン基であつて、好ましくはフェニレン又はビフェニレンであり、そして a 及び n は0~4である)を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成

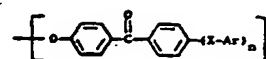
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

16. ポリ(アリアルエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



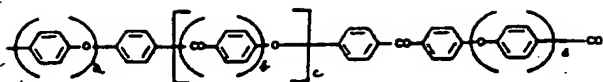
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

17. ポリ(アリアルエーテルケトン)が、下記式：



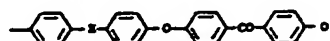
(式中、Ar は独立的に、フェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、X は独立的に O、 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 、又は直接結合であり、そして n は0~3の整数である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

18. ポリ(アリアルエーテルケトン)が、下記式：



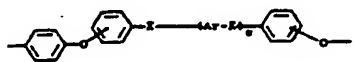
(式中、a は1～4の整数であり、そしてb、c、及びdは0～1である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

19. ポリ(アリアルエーテルケトン)が、下記式:



(式中Xは独立的にO、 $\text{C}(=\text{O})$ 又は直接結合である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

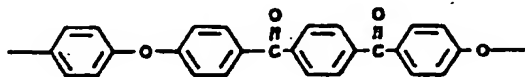
20. ポリ(アリアルエーテルケトン)が、下記:



(式中、Arはフェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的に、O、 $\text{C}(=\text{O})$ 又は直接結合であり、そしてeは0又は1である)を有するものである特許請求の範囲

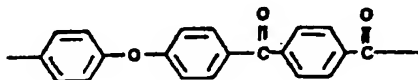
第1項記載の成形物品。

24. ポリ(アリアルエーテルケトン)が式:



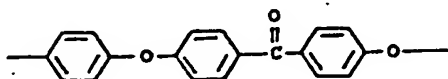
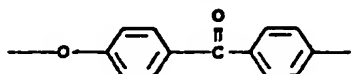
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

25. ポリ(アリアルエーテルケトン)が式:



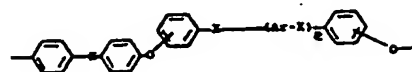
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

26. ポリ(アリアルエーテルケトン)が下記:



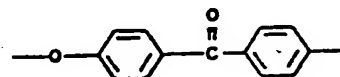
第1項記載の成形物品。

21. ポリ(アリアルエーテルケトン)が下記式:



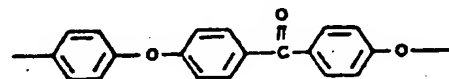
(式中、Arはフェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的にO、 $\text{C}(=\text{O})$ 又は直接結合であり、そしてeは0又は1である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

22. ポリ(アリアルエーテルケトン)が式:

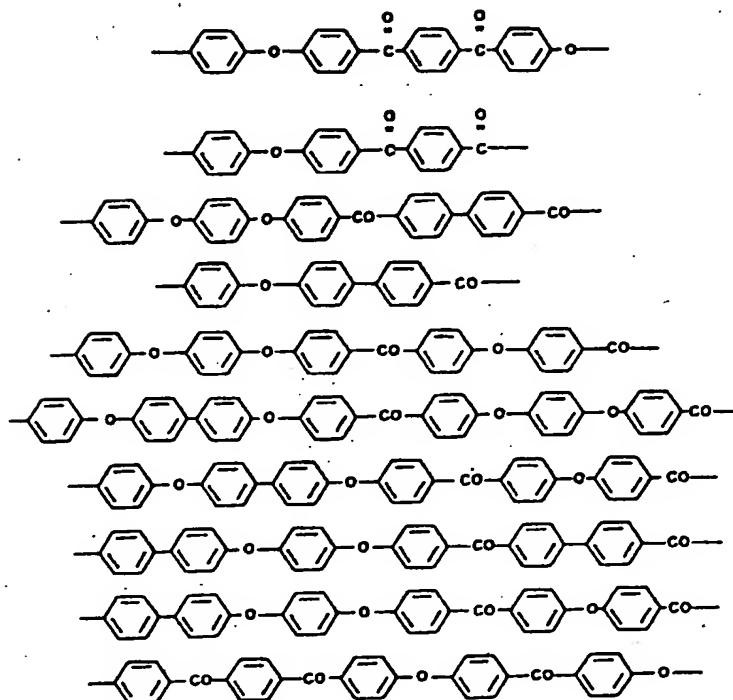


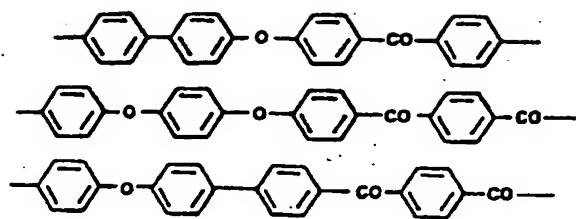
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

23. ポリ(アリアルエーテルケトン)が式:



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲





の 1 種又はそれ以上から選択するくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成形物品。